

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 00255009.6
Your Ref.: F-702012 TR(EP)

PUBLICATION NUMBER : 60035023
PUBLICATION DATE : 22-02-85

APPLICATION DATE : 15-03-84
APPLICATION NUMBER : 59050687

APPLICANT : KURARAY CO LTD;

INVENTOR : MAEDA YOSHINUKI;

INT.CL. : C08G 63/22 C08G 63/40

TITLE : PRODUCTION OF POLYESTER CONTAINING TITANIUM DIOXIDE

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the titled polyester of a high whiteness from crude terephthalic acid as a material, by adding fine silica particles and titanium dioxide in the production of a polyester by a direct polymerization process in which a catalyst containing a phosphorous compound is used.

CONSTITUTION: A polyester containing at least 80% ethylene terephthalate units is produced by directly polycondensing crude terephthalic acid having an absorbance of a sample prepared by dissolving 8g of crude terephthalic acid in 100ml of a 2 N-KOH aqueous solution [cell length of 5cm and wavelength of 340m μ] of 0.06-3 with ethylene glycol (optionally together with ethylene oxide) by using a catalyst (e.g., antimony or germanium compound) containing a phosphorus compound. In the above process, titanium dioxide and silica and/or alumina, particle diameter \leq several μ , are added before the polymerization step.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-35023

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 63/22
63/40

識別記号

庁内整理番号

6537-4J
6537-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月22日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 酸化チタンを含むポリエステル製造方法

⑮ 特 願 昭59-50687

⑯ 出 願 昭51(1976)12月29日
手続補正書提出の日

⑰ 発 明 者 辻 高 明 倉敷市昭和2丁目2-10
⑱ 発 明 者 前 田 佳 貫 倉敷市酒津1652-1
⑲ 出 願 人 株式会社クラレ 倉敷市酒津1621番地
⑳ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

酸化チタンを含むポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸 8 g を 2N-KOH 水溶液 100 ml に溶解して 5 mm のセルを用いて測定した 340 mμ に おける吸光度が 0.06~3.0 であるテレフタル酸とエチレングリコールまたは該エチレングリコールとエチレンオキサイドを用い、リン化合物を添加して触媒の存在下に重合反応を行なわせ、反復精造単位の 80% 以上がエチレンテレフタレートからなるポリエステルを製造するに際し、重合段階以前において微粒子状のシリカおよび/またはアルミナと、酸化チタンとを添加することを特徴とする酸化チタンを含むポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は精製工程を省略した粗テレフタル酸を用いて反復精造単位の 80% 以上がエチレンテレフタレートから成る酸化チタン含有ポリエステルの製造するに際し、品質及び繊維製造時等の工

程性共に優れたポリエステルを得る方法に関するものである。

現在、工業的に繊維あるいはフィルムなどとして大量に使用されているポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸ジメチル(以下DMTと略記する)とエチレングリコール(以下EGと略記)よりエステル交換反応およびこれに続く重縮合反応によつて製造されてきた。このエステル交換法は、テレフタル酸(以下TAと略記)を一旦メタノールと反応させてDMTとしたものをEGと反応させてメタノールを再び脱離させるという迂回した方法である。

これに対して、原料面でのコストダウンを目的としてDMTの代りにTAを用いて直接EGあるいはエチレンオキサイド(以下EOと略記)と反応させ、エステル化反応(EOとの付加反応をもエステル化反応と考える)および重縮合反応によつてポリエステルの製造する、いわゆる直接重合法(直重法)が次第に普及してきている。直重法で用いられるTAとしては、例えばP-ジアルキ

ルベンゼンを分子状酸素含有ガスにより酸化して得た粗 T A を、さらに十分精製したものが使用される。粗 T A の精製法としては、水その他の溶剤からの再結晶、および再結晶過程において酸化あるいは還元処理を行なうなどの方法が行なわれているが、いずれもかなりの工程を必要とし、精製費が高価であり、ポリエステル製造原価を十分低下させることは困難である。

そこで、粗 T A をそのまま直重用に使用できれば、大巾なコストダウンが可能であるが、粗 T A を使用して重合物を製造すると、精製 T A の場合に比べて、ポリエステルの色調が劣り、白度の良好な繊維が得られないのが実情である。近年、P-キシレンの酸化条件を改良することにより、比較的良質の粗 T A が得られるようになったが、その場合には T A 製造時の生産効率が劣る等のために十分なコストダウンを達成し得ず、かつ、繊維白度は精製 T A を用いた場合に比べ、なお、かなり劣っている。粗 T A を用いた場合のポリエステルの色調不良の原因としては、粗 T A 中に含まれ

-3-

り、またフィルム製造の際には、成型性および機械的性質の低下が認められる。

従つて本発明は上述のごとき欠点を解決せんとするものであり、本発明者等は粗 T A を使用し、リン化合物存在下での酸化チタンの凝集防止方法について種々研究した結果、微粒子状のシリカおよび／またはアルミナを添加して重合反応を行なうことにより、酸化チタンの分散性が著しく向上し、粗 T A を用いても、紡糸時等の工程性が良好で、白度の優れたポリエステルを順調に製造し得ることを見出した。

ポリエステル合成反応系へ、微粒子状のシリカおよび／またはアルミナを添加することは知られているが、リン化合物の存在する粗 T A を使用する重合系へ添加することは知られていない。また、DMTまたは精製 T A を使用する重合反応系へ添加しても、酸化チタンの分散性は特に向上せず、リン化合物存在下での粗 T A 使用直重合系で、酸化チタンの分散性が著しく向上することは驚くべきことである。

-5-

る種々の不純物そのものによる着色、あるいは不純物の熱分解や不純物存在の影響によるポリエステル主鎖の熱分解などによつて生成した着色物質等が考えられる。

本発明者らは、さきに、粗 T A を用いて色調の良好なポリエステルを得る方法について種々研究を重ねた結果、特定の光学的性質を有する粗 T A を原料として用い、特定のリン化合物を添加し、アンチモンおよび／又はグルマニウム化合物触媒の存在で重縮合反応を行なうことにより、白度が著しく向上したポリエステルの製造し得ることを見出した。

しかるに、上述の粗 T A を用い、リン化合物存在下で酸化チタンを触消し剤等として用いてポリエステルを製造しようとする場合には、酸化チタンが重合系中で凝集し易く、ポリエステル生成物中に異物として存在することが認められた。かかる異物が存在すると、例えば繊維を紡糸する際には、紡糸フィルターの開塞や紡糸時の糸切れが発生し、長時間安定に紡糸を行なうことが困難とな

-4-

本発明における粗 T A は、T A B F を 2N-KOH 水溶液 100 ml に溶解して 5 cm のセルを用いて測定した 340 mμ における吸光度（以下吸光度と略記する）が 0.06~3.0、好ましくは 0.08~2.5 のものが用いられる。吸光度が 0.06 以下ではリン化合物を添加しても白度は向上せず、また 3.0 以上では白度向上効果はあるが効果は大ではなく、白度レベルが低いので商業的には用いられない。

また、本発明の T A は例えば、特公昭 34-2666 号公報、特公昭 35-4963 号公報、米国特許第 3139452 号明細書等にて示されている方法により、特にコバルトおよび／またはマンガン系触媒を用いて、酢酸、プロピオン酸などの低級脂肪族モノカルボン酸を溶媒として P-キシレンを酸化して得た粗 T A が用いられる。

2 種以上の T A を混合して使用する場合には、吸光度の平均値が本発明の範囲にあればよい。

本発明で用いるリン化合物としては、C、H および O から選ばれた 1 以上の元素を構成元素として含むものが用いられる。他の元素を含むものは

-6-

白度向上効果が不十分であつたり、また工程性が低下するので好ましくない。

本発明のリン化合物としては、好ましくは、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸およびそれらの誘導体等のリンの酸素酸化合物が用いられる。その例としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリクレジル、次亜リン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、エチルホスホン酸、エチルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸フェニル等がある。

触媒としてアンチモン化合物を使用する場合には、アンチモンの還元による色調の悪化を防ぐために5価のリン化合物を添加するのが好ましいが、3価以下のリン化合物も添加量が小ならば用いる

-7-

以前の段階が好ましく、エステル化反応の最初の段階、あるいはエステル化反応の大部分を終了し、重合反応を開始する段階等で加えられる。特に、リン化合物をエステル化反応の初期に加えると、酸化チタンが著しく凝集するが、本発明により微粒子状のシリカおよび／またはアルミナを添加すれば酸化チタンの分散性が大きく向上し、リン化合物を反応の最初より加えることが可能となり、このことは粗TAを用いる場合に、より白度の高いポリエステルを得るのに有効であり、また操業上の点からもより好ましいものである。

本発明における酸化チタンの添加量は、目的とする製品に応じて任意の量で用いられる。繊維の銘柄について述べると、一般には、生成するポリエステルの重量に対して、“ブライト”の場合には0.03~0.1%、“セミダル”では0.3~0.6%、“フルダル”では1.5~4%の量加えられる。

酸化チタンの添加時期は、常法により、エステル化反応開始時より、減圧での重合反応開始までの期間に加えられる。特に、本発明によれば、

-9-

ことができる。触媒としてゲルマニウム化合物を使用する場合には任意の原子価のリン化合物が用いられる。

リン化合物の添加量は任意の量加えることができるが、好ましくは生成するポリマーの重量に対するリン原子の量(P:ppm)に換算して

$$50x + 3 \leq P \leq 800x + 1000 \quad \cdots(1)$$

(ただしxは粗TAの吸光度を表わす)

さらに好ましくは

$$80x + 6 \leq P \leq 500x + 600 \quad \cdots(2)$$

を満足する範囲の量が用いられる。

(1)式の範囲よりも少量の場合には、白度向上効果がある程度はあるが十分ではなく、また(1)式の範囲より多量に加えても、白度向上効果が小となり、逆に酸化チタンの分散性が低下するので好ましくない。

リン化合物の添加時期は、本発明の効果を發揮するためには、 $[\eta]$ (ポリマーをフェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶剤に溶解し、30℃で測定したときの極限粘度、単位 dl/g)0.30

-8-

エステル化反応の最初より加えても、分散性は非常に良好である。

また、本発明で用いる酸化チタンの分散性向上剤としては、微粒子状のシリカおよび／またはアルミナが用いられる。粒子径は、好ましくは数ミクロン(μ)以下、さらに好ましくは0.1 μ 以下のものが使用される。粒子径が大きすぎるものは、分散性向上効果が小であり、またそのものが異物となつて、紡糸性等を低下させるので好ましくない。

また、微粒子状であつても、本発明以外の物質を加えても効果はなく、例えば、超微粒子状の酸化チタンを通常の酸化チタンと共に加えても分散性は全く向上しない。

微粒子状のシリカおよび／またはアルミナの添加量は特に限定されないが、通常リン化合物および酸化チタンの添加量が大なるほど多くの添加量を必要とする。一般には、生成するポリエステルの重量に対して0.001~4.0%、好ましくは0.002~2.0%が用いられる。0.001%より小の場合に

-10-

は酸化チタン分散性向上効果が小であり、4.0%以上添加しても効果はあまり大きくはならない。

シリカおよび／またはアルミナの添加時期は酸化チタンと同様、エステル化反応開始時より、減圧での重縮合反応開始までの期間、要するに最終的な重合反応に入るまでに加えられる。酸化チタンと同時に又はそれ以前に加えるのが望ましいが、時間的なずれがあまりなければ酸化チタンの添加後、添加してもよい。

微粒子状のシリカあるいはアルミナとしては種々のものが市販されているが、微粒子そのもの、あるいはそれをEGに分散させたものでもよいし、さらにコロイダルシリカの如きコロイド状態のものを使用してもよい。

本発明における重縮合触媒はアンチモン化合物あるいはゲルマニウム化合物、またはアンチモン化合物とゲルマニウム化合物の混合系が用いられる。他の触媒系も用いることができるが、一般に良好な色相のポリエステルを得ることができない。

本発明におけるポリエステルとは反復構造単位

-11-

新たにTAを追加し、さらに最終的には減圧下に重縮合反応を行なつてポリエステルを得る。

次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、添加量を表わす「部」はすべて重量部を意味する。また、酸化チタンの分散性は、 $[\eta]$ 0.5付近のポリマーを取り出し、薄片にカットして顕微鏡で観察し、 1 mm^3 中の粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数で表わした。また、白度とは、 $[\eta]$ 0.6付近のポリマーを紡糸口金より押し出して繊維とし、分光光度計を用いてタンダステン光源で測定した $450\text{ m}\mu$ および $550\text{ m}\mu$ のポリエステル繊維の各反射率 R_{450} および R_{550} から、式：白度(単位、%) = $4R_{450} - 3R_{550}$ を用いて求めた値であり、数値が大きい程白度が良好であることを示す。

なお実施例の結果を一括して第1表に示した。
実施例1

吸光度0.6のTA 8.6部、EG 5.4部、酸化チタン0.5部、重合触媒として酸化アンチモン0.03部、リン化合物としてリン原子の量に換算して

-13-

の80%以上がエチレンテレフタレートから成るポリエステルであり、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、P-オキシ安息香酸、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメシン酸、メトキシポリエチレングリコール、ナフトエ酸、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを共重合していてもよい。また、ポリスチレン、ポリエチレンなどのポリマー、酸化防止剤、螢光増白剤、安定剤あるいは紫外線吸収剤などの添加剤を含んでもよい。

主原料としてTAとEGを用いる場合には、常法によりエステル化反応および引続き減圧下に重縮合反応を行なつてポリエステルを得る。またTAとEOを用いる場合には、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート(以下、BHETと略記する)を主たる生成物として製造する第1工程と、該第1工程生成物を出発物質とし、必要に応じて

-12-

0.05部のトリブチルホスフェイト、分散性向上剤としてスノーテックスO(粒径 $10\sim 20\text{ m}\mu$ の水分散コロイダルシリカ、日産化学社製)0.1部、を含むポリエステル合成原料を温度 240°C 、圧力 $2.0\sim 2.5\text{ kg/cm}^2$ で2時間、生成する水を除去しつつ反応させて、エステル化(ES化)反応を行なつた。ついで、系を常圧とし、30分を要して 270°C まで昇温した。続いて、系を次第に減圧としながら(最終圧力 20 mmHg)、30分を要して 285°C まで昇温し、前重合反応を行なつた。さらに、 1 mmHg 以下の高真空下に 285°C で $[\eta]$ が0.6付近となるまで重縮合反応を行なつた。重合終了後、ポリマーを紡糸口金より押し出して繊維を得た。なお、重合途中で $[\eta]$ が0.5付近の段階で酸化チタン分散性判定のための試料を採取した。

粗大粒子数は 0 ヶ/mm^3 、白度は79%であり、粗TAを用いて酸化チタン分散性および白度共に優れた繊維を得ることができた。

比較例1

スノーテックスOを添加しないこと以外は実施

-14-

例1と同様にして重合反応および繊維化を行ない、粗大粒子数 $12\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度77%のポリエステル繊維を得た。すなわち、白度は良好であつたが酸化チタンの分散性が不良であつた。

比較例2

トリブチルホスフェイトおよびスノーテックスOを添加しないこと以外は実施例1と同様にして重合反応を行ない、粗大粒子数 $2\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度48%のポリエステルを得た。すなわち、酸化チタン分散性はかなり良好であるが、白度が不良であつた。

比較例3

トリブチルホスフェイトを添加しないこと以外は実施例1と同様にして重合反応を行ない、粗大粒子数 $2\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度49%のポリエステルを得た。すなわち、酸化チタン分散性は比較例2に比して特に向上せず、また白度が不良であつた。

比較例4

精製TA(吸光度0.04)を使用すること以外は比較例2と同様にして重合反応を行ない、粗大

粒子数 $1\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度83%のポリエステルを得た。

比較例5

スノーテックスOを添加すること以外は、比較例4と同様にして重合反応を行ない、粗大粒子数 $2\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度82%のポリエステルを得た。比較例4および5から精製TAの場合は、分散性向上剤の使用は粗大粒子数および白度の点でむしろ好ましくないことがわかる。

実施例2~7 ●●●および比較例6~11

TAの吸光度、リン化合物の種類・量および添加時期(E S後とは、加圧でのE S化反応の後を示す)、酸化チタンの量、分散性向上剤の種類および量、重合触媒を変化させ、実施例1と同様にして重合反応を行なつた。酸化チタンおよび分散性向上剤の添加はそれぞれE S反応前に添加した。第1表で示されるように分散性向上剤を添加した場合には、いずれも、分散性が大きく向上した。

なお、スノーテックスNは日産化学社製の粒径 $10\sim 20\text{mm}$ の水分散コロイダルシリカであり、添

加量はシリカ純分で表わした。またアエロジル380は日本アエロジル社製の粒径約 7mm の微粒子状シリカであり、またサイロイド150とは富士デヴィソン社製の粒径 2.2mm の微粒子シリカであり、Aluminum Oxide Cとは、日本アエロジル社製の粒径約 20mm の微粒子酸化アルミである。

実施例8

吸光度0.6のTA86部、EO7.2部およびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド1部の割合で混合した混合物を $15\sim 22\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $100\sim 120^\circ\text{C}$ で30分間反応させて得られた生成物から過剰のEOを除去したのち水で1回再結晶乾燥してBHETを得た。このBHET77部、前記使用のTA36部、EG7.3部、酸化チタン0.5部、酸化ゲルマニウム0.012部、リン原子の量に換算して0.05部のトリブチルホスフェイトおよび分散性向上剤としてアエロジル200(微粒子状シリカ、粒径約 12mm 、日本アエロジル社)0.1部よりなるポリエステル合成原料を実施例1と同様な条件で、水がほとんど生成しなくなるまで加圧下

でエステル化を行なつた。ついで、実施例1と同様にして、昇温、前重合および最終重合反応を行ない、粗大粒子数 $0\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度82%のポリエステルを得た。

比較例12

アエロジル200を添加しないこと以外は実施例8と同様にして重合反応を行ない粗大粒子数 $11\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度81%のポリエステルを得た。

実施例9

分散性向上剤の量を除いて他は実施例1と条件を同じにし、実施例1と同様にして重合を行ない、さらに繊維を得た。本例の場合分散性向上剤の量は0.01部であるが、粗大粒子数は $0\text{ケ}/\text{mm}^3$ 、白度は78%であり、酸化チタン分散性および白度共に優れた繊維を得ることができた。

実施例10

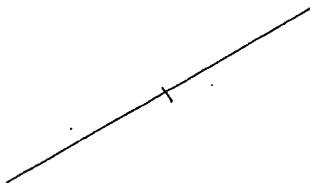
分散性向上剤の量が0.003部である点以外は実施例1と条件を同じくし、実施例1と同様にして重合を行ない、さらに繊維を得た。粗大粒子数は $1\text{ケ}/\text{mm}^3$ で分散性向上剤の効果は明らかで、また

白度は79%であり、粗TAを用いて酸化チタン分散性および白度共に優れた繊維を得ることができた。

比較例13

スノーテックスOの代りにTitanium Oxide

P25(微粒子状酸化チタン、粒径約 $30\text{ m}\mu$ 、日本アエロジル社)0.2部を添加すること以外は実施例1と同様にして重合反応を行ない、粗大粒子数 $15\text{ ヶ}/\text{mm}^3$ 、白度78%のポリエステルを得た。



第 1 表

番号	グリコー ル成分	TA 吸光度	リ ン 化 合 物		酸化チタン (重量%)	分散性向上剤		重合触媒		粗大 粒子数 (μ/cm^2)	白度 (%)
			種 類	P原子ppm		種 類	(重量%)	種 類	ppm		
実施例 1	EG	0.6	トリブチルホスファイト	500	ES前	スノーテックスO	0.1	酸化アンチモン	300	0	79
比較例 1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	12	77
" 2	"	"	—	—	"	"	"	"	"	2	48
" 3	"	"	—	—	"	スノーテックスO	0.1	"	"	2	49
" 4	"	0.04	—	—	"	"	"	"	"	1	83
" 5	"	"	—	—	"	スノーテックスO	0.1	"	"	2	82
実施例 2	"	0.1	トリブチルホスファイト	30	ES前	"	0.02	"	"	0	82
比較例 6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	82
実施例 3	"	1.2	リン酸	500	"	スノーテックスO	1.5	"	"	2	74
比較例 7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	19	73
実施例 4	"	0.6	トリオクチルホスファイト	"	"	アエロジル380	0.5	"	"	2	78
比較例 8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15	77
実施例 5	"	"	"	"	ES後	サイロイド150	0.3	"	"	1	77
比較例 9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	77
実施例 6	"	0.3	トリエチルホスファイト	300	ES前	Aluminium Oxide C	0.3	"	"	1	81
比較例 10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	80
実施例 7	"	0.1	亜リン酸	30	"	スノーテックスN	0.05	酸化ガリウムニウム	120	0	85
比較例 11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5	84
実施例 8	EO	0.6	トリブチルホスファイト	500	"	アエロジル200	0.1	"	"	0	82
比較例 12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	11	81
比較例 13	EG	"	"	"	"	Titanium Oxide P25	0.2	酸化アンチモン	300	15	78